

## 固体酸化物燃料電池の材料と電極反応に関する研究

著者	尾沼 重徳
号	2234
発行年	1998
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/7507">http://hdl.handle.net/10097/7507</a>

氏 名	お ぬ ま し げ の り
授 与 学 位	名 尾 沼 重 徳
学 位 授 与 年 月 日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成 1 1 年 3 月 2 5 日
研究科、専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科(博士後期課程)機械知能工学専攻
指 導 教 官	固体酸化物燃料電池の材料と電極反応に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 水崎純一郎
	主査 東北大学教授 水崎純一郎 東北大学教授 庄子 哲雄
	東北大学教授 山田 宗慶 東北大学助教授 川田 達也
	東北大学講師 二唐 裕

## 論文内容要旨

エネルギーの安定供給(Energy Security)、コスト低減を通じた経済成長(Economic Growth)、環境保全(Environmental Protection)の 3E を同時達成しつつ、エネルギー問題を解決することが社会的コンセンサスとなっている。そのためには省エネ、つまり高いエネルギー変換効率を達成する必要がある。そこで高効率達成可能な燃料電池の果たす役割は大きくなっていくものと期待される。ここで、燃料電池は水素などの燃料を電極および電解質を介して空気中の酸素と電気化学的に反応させることによって電気を取り出すシステムである。各種燃料電池のうち、固体酸化物燃料電池(SOFC)は最も高温で運転されるため、ガスタービンおよびスチームタービンを組み合わせたコンバインドサイクル発電システムの採用が可能になる上、廃熱利用による熱電併給システムをも採用することで総合効率が 80%程度まで向上できるものと期待されている。また SOFC は大規模発電システムの基幹部分としてだけでなく、低温作動化により電気自動車や家庭レベルでの分散型電源などへの応用も期待されている。このように広範囲に渡る応用が可能な SOFC について、低温作動化の観点から開発の現状と課題を考慮すると、性能及び安定性の問題解決が重要である。本論文はそれに対する指針を提案するため電気化学的および構成材料の物性的側面から研究を進め、その成果をまとめたものである。

SOFC の性能向上の点から燃料極での過電圧低減をめざし、電極設計の際に必要な反応機構を解明している。特に燃料としては天然ガスの主成分であるメタンについて取り上げている。メタンなどの炭化水素燃料は水蒸気などを添加することで水素と一酸化炭素に改質して用いるが、通常燃料電池本体とは別に改質器を設けなければならない。SOFC は高温で用いるため、改質器を別にする必要がなく、燃料が内部で電極触媒を介して内部改質されるため、システムが容易になるという大きな利点を持つ。この利点を生かした SOFC の燃料極反応機構、反応速度について定量的に詳細な検討を行っている。ここで、電極での電気化学反応速度について速度を大きくすることが性能を上げることにつながる。

また SOFC の安定性の点から、インタコネクタの材料設計上必要となるセラミクス材料の酸素不定比量と相安定性についてマテリアルサイエンスの観点から定量的に詳細な検討をしている。インタコネクタは、高電圧をえるため単セル間を電氣的に接続する、また供給する燃料と空気を空間的に隔てる、という 2 つの役割を果たしている。セラミクスをインタコネクタとして用いる際、その酸素不定比量は導電率、酸素透過、還元膨張、および応力発生に大きく影響する。また、その相安定性は SOFC の長期運転において不純物の生成に伴う導電率低下などに関係する。ゆえにその酸素

不定比量と相安定性を評価することはインタコネクタの安定性の評価につながる。

電極での電気化学反応速度について、1073 K でのメタン-水蒸気/白金電極/イットリア安定化ジルコニア電解質界面における電気化学反応機構について、燃料の改質によって生じる水素の反応が支配的であることを定量的に示している。このとき電流を外部に取り出さない、つまり開回路における空気中の酸素に対する燃料極での実測される酸素ポテンシャルの値から水素、一酸化炭素、メタン、カーボンのそれぞれが電気化学的に反応すると仮定して算出した酸素ポテンシャルと比較し、観測値と水素からの算出値とが一致することを示している。ここで算出する際、ガスクロマトグラフィーから得られる水素、水蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンの分圧および析出するカーボンの活量を代入するという手法を用いている。また電流を外部に取り出す、つまり分極させたとき、メタンおよび水素をそれぞれ燃料とした際、両者の電流-電位曲線の結果がすでに他の研究者により報告されている水素の電気化学反応速度式から計算される電流-電位曲線と一致することを示している。ここで、水素の電気化学反応速度式には水素、水蒸気、メタンの分圧および電極電位から得られる酸素ポテンシャルの値を代入し、反応速度である電流値を求めるという手法を用いている。

水素、一酸化炭素、メタン、カーボンそれぞれの電気化学反応速度について、従来の手法では観測されない水素よりも遅い電気化学反応である一酸化炭素、メタン、炭素が電気化学反応に寄与していることを示し、このときのそれぞれの電気化学反応速度を求める手法を提案している。この手法は既に上で述べた手法に新たな手法を加えたものである。それは全反応速度と電流を伴わない熱化学的反応速度との差から電気化学反応速度を求めるものである。ここで、熱化学反応速度の求め方に大きな特徴があり、考える多くの熱化学反応は投入する化学種と最終的に得られる化学種を考慮すると、マスバランスから得られる式などを利用し、独立な3つの熱化学反応式とその組み合わせを用いることで、トータルの熱化学反応速度を評価できるとしている。

さらに、上で提案された手法を用いて 873 K から 1173 K において、水素、一酸化炭素、メタン、炭素の電気化学反応速度を求め、低温になるにつれ水素に対する一酸化炭素の反応速度が相対的に上昇し、同程度にまでなることがあることを示している。この結果は SOFC の性能の点から、水素と一酸化炭素の双方の電気化学反応を促進しながら過電圧低減が可能となり、効率だけでなく燃料利用率の向上にもつながることを示すものである。

インタコネクタ材料として用いられるセラミクス、カルシウムをドーブしたランタンクロマイト ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ , 以下で LCCO とする) の酸素不定比量  $\delta$  および相安定性について、温度、酸素分圧、カルシウム置換量の関数として評価している。

LCCO の酸素不定比性は正則溶液モデルを用いて説明できることを示している。酸素不定比量の実測値が他の研究者により報告されている理想溶液モデルを用いた計算値との比較において、燃料ガスが流れる還元雰囲気側で小さくなることから SOFC のインタコネクタ設計にあたって問題となる導電率の低下、電気化学的酸素透過、および還元膨張に伴う内部応力は従来予想された値よりも小さく抑えられることを示している。ここで、酸素不定比量は温度、酸素分圧を制御した微量熱天秤を用いている。

LCCO の相安定性について通常の作動温度である 1273 K において SOFC に加圧した空気を供給する場合、および低温作動化した場合には長期運転において第二相の生成による電気特性の劣化などが起こる可能性を示し、SOFC を低温で運転する際 LCCO の相安定領域が小さくなり、カルシウム置換量  $x$  を空気流通側にいくほど小さくするような傾斜組成にするなどの対策が必要となることを示している。また、LCCO とストロンチウムをドーブしたランタンクロマイト ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ) の相安定領域を比較した場合、同一温度、同一酸素分圧において酸化雰囲気下でのそれが LCCO の方

が大きいという点から、インタコネクタとしては電子導電率がほぼ同程度であり差がないことを考えると、LCCO を用いる方が適切であるとしている。しかしながら、カルシウムがバルク中を粒界に添って拡散しやすいことという LCCO の欠点をも考慮しなければならないとしている。ここで、相安定性の評価に際しては、3つの手法それぞれから評価し、その整合性をチェックするという方法を用いている。そのひとつは LCCO の酸素不定比量測定で用いた微量重量天秤を用いるもので、多孔性サンプルが 6 h 程度一定にならない場合には、第二相が生成するものとした。その二は目的条件下（温度、酸素分圧）で試料粉末の平衡相を得、急冷により平衡相を維持するものとして、常温、空气中でエクス線回折法により定性分析するもので、第二相生成の可否を確認するものである。その三は熱力学データベースを用いて LCCO および考えうる第二相の標準生成ギブスエネルギーを推算により求めるものである。この3種の方法の整合性から相安定性の評価にこれらの手法が有効であることを示している。推算による方法が実験によるものと一致することから、LCCO だけでなく、ストロンチウムドーパのものも推算により相安定領域を調べている。

以上要するに本論文は、エネルギーの安定供給、コスト低減を通じた経済成長、環境保全を同時達成しつつ、エネルギー問題を解決するにあたり重要な役割を果たすと期待される燃料電池のうち、固体酸化物燃料電池について多くのアプリケーションが可能となる低温作動化に向け、開発上重要課題である性能および安定性に対する指針を示している。SOFC の性能向上の点から燃料極での過電圧低減をめざし、電極設計の際に必要な反応機構について述べ、安定性の点からインタコネクタ材料設計に必要なカルシウムドーパのランタンクロマイトの物性について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

固体電解質を用いた燃料電池、すなわち固体酸化物燃料電池(SOFC)は、高い発電効率、メタンなどの燃料を前処理する改質装置が不要な燃料直接投入発電、長期間の無保守運転などを可能にするため、1200 K以上での運転を目指す電力事業用基幹発電から900 K程度の低温での作動が望まれる電気自動車搭載用まで広範なエネルギー技術分野でその実用化が期待されている。低温作動 SOFC の開発では、燃料の反応を促進するための電極材料・微構造設計と、薄層状の単電池を高温部で直列に組み合わせるインタコネクタ材料の導電性と化学的・機械的安定性の確保が主要な課題である。本論文はその課題解決への指針を明らかにするため、材料科学と物理化学を駆使した研究を進め、その成果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、固体電解質(安定化ジルコニア)表面に取り付けた多孔性白金電極でのメタン-水蒸気混合ガスによる電気化学反応の主反応を、開回路時の電極電位と電気化学反応進行時の混合ガスのマスバランスから解明する手法を考案し、電極表面でのメタン改質反応によって生じた水素が主に電気化学反応に寄与することを明らかにしている。

第3章では、上記マスバランスが電極電位によって変化することに着目し、電極表面で起こる種々の改質反応素過程の速度と、その結果生じた成分(一酸化炭素、メタン、炭素など)各々の電気化学反応の速度を詳細に求める手法を考案した。それを用いて1073 Kでの各反応速度と電極電位の関係を求め、水素および一酸化炭素の反応速度を電極反応理論に基づいて定式化することに成功している。

第4章では、第3章で提案された手法により873 Kから1173 Kにおける各成分の電気化学反応速度を求め、水素が共存する時は低温になるに従い一酸化炭素の反応が促進されるという新事実を見出している。この結果はSOFCの低温作動化が燃料利用率の向上につながることを示すもので重要である。

第5章では、代表的なインタコネクタ材料である、カルシウムでランタンを一部置換したクロム酸ランタンの酸素不定比組成を温度・酸素分圧・カルシウム置換量の関数として測定し、点欠陥平衡の解析からこの複酸化物の酸素不定比性は従来適用されていた理想溶液モデルではなく正則溶液モデルに従うことを示した。酸素不定比量は酸化物材料の導電性、酸素の透過損失量、および還元膨張に伴う内部応力を決める基本的な物理量であり、得られた結果はインタコネクタ設計に重要である。

第6章では、第5章で取り上げた系の相安定性を、目的条件下で試料を合成して平衡相を知るという新実験手法と、最近報告された複酸化物の生成自由エネルギーの推算法を用いて行った熱力学計算の双方から温度・酸素分圧・カルシウム置換量の関数として調べ、両者が整合することを示した。また、SOFCの空気極側に加圧空気を供給する場合や低温作動化した場合には長期運転において第二相の生成による電気特性の劣化などが起こる可能性を示した。更に、カルシウムに変えてストロンチウムでランタンを置換した場合、第二相が生じやすくなることを計算で示した。この知見はインタコネクタの材料選択に極めて重要である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、固体酸化物燃料電池の低温作動化を進める上で重要な課題である燃料極とインタコネクタの設計に重要な基礎知見を与えると同時に、多くの新しい計測・解析法を提起した学術的にも極めて新規性の高いものであり、機械知能工学ならびに固体電気化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。